

**Kristallisierbares Glas und seine Verwendung zur
Herstellung einer hochsteifen, bruchfesten
Glaskeramik mit gut polierbarer Oberfläche**

Die Erfindung betrifft ein hochsteifes, bruchfestes, kristallisierbares Glas vom magnesiumhaltigen Alumosilikattyp, eine daraus hergestellte Glaskeramik, die eine gut polierbare Oberfläche aufweist, sowie deren Verwendung in Magnetspeicherplatten und Spiegelsystemen bzw. als Substrat dafür.

An Magnetspeicherplatten und an magneto-optische Speichermaterialien sowie an rein optische Speichermaterialien und Spiegelmaterialien werden hohe Anforderungen bezüglich Bruchfestigkeit, hoher spezifischer Steifigkeit und hoher Oberflächengüte gestellt. Die wachsenden Anforderungen, die hinsichtlich Speicherdichte und Zugriffsgeschwindigkeit z.B. an Festplattenlaufwerke gestellt werden, erhöhen die mechanischen Belastungen, die auf die Substratmaterialien einwirken: Um die Zugriffszeit deutlich zu verringern, muss sowohl die Drehzahl der Speicherplatte auf mehr als 15 000 rpm erhöht und der Abstand von Lesekopf und Plattenoberfläche weiter abgesenkt werden. Um dies zu ermöglichen werden Trägermaterialien benötigt, die eine hohe Bruchfestigkeit (K_{1c} und Biegebruchfestigkeit) und einen sehr hohen E-Modul bzw. eine sehr hohe spezifische Steifigkeit und damit eine geringe Flutteramplitude aufweisen. Darüber hinaus ist es absolut notwendig, dass das Material eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit von $R_a < 0,5 \text{ nm}$ bei einer Welligkeit von $< 10 \text{ nm}$ (ISO 1305 bzw. DIN 4768) aufweist. Außerdem muss bei der Herstellung einer magnetischen Beschichtung das Substrat- oder Trägermaterial thermischen Belastungen im Bereich von

ca. 400 - 450°C widerstehen und aufgrund hoher Temperaturänderungen, wie sie zum Beispiel bei Sputterprozessen auftreten, beständig gegen Temperaturwechsel sein. Schließlich soll die thermische Ausdehnung der Speichermaterialien und Spiegel an die der Aufnahmevorrichtung (Spindel und Distanzstücke) angepasst werden. Diese werden zur Zeit aus Stahl gefertigt, so dass ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von α_{20-300} von ca. 12 ppm/K optimal ist, wobei jedoch auch kleinere Werte tolerierbar sind.

Derzeit werden als Substrate für Magnetspeicherplatten Aluminiumlegierungen, Gläser und Glaskeramiken verwendet. Obwohl Gläser einen höheren E-Modul aufweisen, haben sie den Nachteil eines geringen K1c-Wertes. Dieser lässt sich durch thermisches oder chemisches Härten auch nur begrenzt verbessern.

Glaskeramiken sind aufgrund ihres heterogenen Gefüges von in einer Glasmatrix eingebetteten Mikrokristallen weniger gut polierbar als Glas selbst oder Aluminium. Die geforderten Oberflächenrauigkeiten von $R_a < 0,5$ nm werden daher von Glaskeramiken bislang selten erreicht. Ursache dafür sind oberflächennahe Kristallite, die im Allgemeinen härter sind als die sie umgebende Glasphase. Während der Polierschritte wird somit mehr Material vom Glas abgetragen als von den Kristalliten, wodurch eine rauhe Oberfläche entsteht. Für eine Vielzahl von Anwendungen sind solche Materialien daher nicht geeignet.

Glaskeramiken, auch Vitrokeramiken genannt, sind polykristalline Festkörper, welche durch eine gezielte Entglasung, d.h. durch eine Kristallisation aus besonderen hierfür geeigneten Gläsern hergestellt werden. Diese Kristallisierung bzw. Keramisierung wird durch eine Erwärmung der Glaskörper oder gegebenenfalls auch durch Bestrahlen erreicht. Dabei

enthalten die glaskeramischen Werkstoffe jedoch noch einen Restanteil an einer Glasphasenmatrix, in der die Kristalle eingelagert sind. Da sich Glaskeramiken in ihrer glasigen Vorstufe mit den üblichen glastechnischen Formgebungsverfahren zu jeder beliebigen Gestalt formen lassen und viele gewünschte Eigenschaften, wie Beständigkeit gegenüber Temperaturwechsel, geringen Ausdehnungskoeffizienten und gute elektrische Isolation, aufweisen, sind sie zur Herstellung von vielfältigen Gegenständen geeignet, wie beispielsweise von Kochfeldern, Geschirr, Hochspannungsisolatoren, Laborgegenständen, von Knochenersatz, oder auch zum Versiegeln umweltschädlicher Abfälle wie beispielsweise verbrannte Kernbrennstäbe.

Ein gut untersuchtes System zur Ausbildung von Glas bzw. Glaskeramiken ist das Dreistoffsystem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (MAS-System). Innerhalb dieses Dreistoffsystems existieren verschiedene Zusammensetzungsbereiche, in denen unterschiedlich spezifische kristalline Phasen existieren bzw. stabil sind oder sich ausbilden. Bislang beschränkten sich die Beschreibungen von Glaskeramiken in der Literatur auf diejenigen Bereiche des MAS-Systems, in denen die Kristallphasen Quarz (SiO_2), Tridymit (SiO_2), Enstatit ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), Cordierit ($2\text{ MgO}\cdot 2\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{ SiO}_2$), Forsterit ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), Mullit ($3\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{ SiO}_2$) sowie gegebenenfalls Spinell ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) als die jeweils thermodynamisch stabilsten Phasen auftreten und somit auch als Hauptkristallphase ausgeschrieben werden konnten.

Der relativ eng umrissene Bereich, in dem stabile Gläser bekannt sind, ist bereits vielfach in der Literatur beschrieben, wie beispielsweise in P.W. McMillen: "Glass Ceramics", Academic Press, London, NY, San Francisco, 2. Ausgabe (1979), Seite 18 ff. Darin ist auch beschrieben, dass für

die Umwandlung von Gläsern des MAS-Systems in Glaskeramiken TiO_2 , ZrO_2 sowie P_2O_5 als Keimbildner in Frage kommen.

In der US-A-2,920,971 (Stookey et al.) sind Alumosilikatgläser beschrieben, die Titanoxid und Magnesiumoxid enthalten. Dabei wird durch eine thermische Nachbehandlung als kristalline Magnesium-Aluminium-Silikat-Phase Cordierit ausgeschieden.

In der EP-A-0 289 903 wird ein glas-/keramikbeschichtetes Substrat beschrieben, welches eine Zusammensetzung des oben genannten Dreistoffsystems mit einem 42 - 68 %igen Gewichtsanteil an SiO_2 enthält.

JA-91045027 B (Nishigaki, J. et al.), JA-91131546 A (Tanabe, N. et al.), JA-92106806 A (Okubo, F. et al.) EP 55 237 7 (Kawamura et al.) beschreiben unterschiedliche glas- bzw. glaskeramische Zusammensetzungen. Diese Zusammensetzungen enthalten jedoch keine kristallinen Magnesium-Aluminium-Silikat-Phasen oder einen geringeren SiO_2 -Anteil als 33 Gew.-%.

In der EP-A-1 067 101, der EP-A-1 067 102 und der EP-A-0 941 973 werden Yttrium-haltige MAS-Glaskeramiken als Substrate für Speichermedien beschrieben. Darin wird festgestellt, dass die Zugabe von 0,8 - 10 Mol-% Yttriumoxid zu einem Grundglasgemenge bestehend aus 35-65 Mol-% SiO_2 , 5-25 Mol-% Al_2O_3 , 10-40 Mol-% MgO und 5-12 Mol-% TiO_2 dazu führt, dass dieses Glas leichter geschmolzen werden kann, gute mechanische Eigenschaften aufweist und nach einer thermischen Behandlung die entstandene Glaskeramik ein E-Modul von > 130 GPa aufweist. Diese Keramiken enthalten als Kristallphasen Hochquarzmischkristalle mit wechselnden Zusammensetzungen, z.B. $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 2:2:5$; $1:1:3$; $1:1:4$ bzw. Mischungen, sowie Enstatit ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{MgO} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Als Keimbildner dient TiO_2 , das weiterhin den Verlust an Glastrans-

parenz in gewissen Grenzen kompensiert. Y_2O_3 dient als Zusatz, um die Verarbeitungstemperatur zu senken. Ein Y_2O_3 -Gehalt von > 10 Mol-% ist dabei jedoch unerwünscht, weil er die Kristallisationsneigung des Glases zu sehr erhöht.

Die bislang üblichen Glaskeramiken enthalten als Hauptkristallphasen üblicherweise Enstatit, Forsterit und Cordierit. Als Nebenphasen werden auch Spinell- und Sapphirinphasen beschrieben. Dabei liegt die Untergrenze des SiO_2 -Gehaltes bei 35 Gew.-%, wobei SiO_2 -Untergrenzen von 40 bzw. 42-44 Gew.-% üblich sind. Bislang wurde davon ausgegangen, dass unterhalb dieser SiO_2 -Konzentration keine technologisch verarbeitbaren Gläser herstellbar sind.

In der JP-A-2000-327365 werden als Untergrenze für alkali-haltige Gläser 25 Gew.-% SiO_2 und in der JP-A-11079785 für alkalifreie Gläser 30 Gew.-% beschrieben.

Die Erfindung hat zum Ziel, neue Gläser bereitzustellen, die einen geringen SiO_2 -Gehalt haben, dabei dennoch glastechnologisch verarbeitbar sind und die sich in Glaskeramiken umwandeln lassen, die einen hohen E-Modul aufweisen.

Die Erfindung hat weiterhin zum Ziel, eine derartige Glaske-
ramik bereitzustellen, die auf die gewünschte Oberflächen-
rauigkeit polierbar ist und die als Substrat für Magnet-
speicherplatten oder Spiegelsysteme verwendbar ist.

Dieses Ziel wird durch das in den Ansprüchen definierte Glas sowie der daraus erhältlichen Glaskeramik und deren Verwen-
dung erreicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Gläser und Glaske-
ramiken herstellbar sind, welche einen geringen Anteil an
netzwerkbildenden SiO_2 unterhalb des zuvor angegebenen Be-
reiches von > 30 Gew.-% enthalten und die sich auch für die

technische Verarbeitung eignen, wenn diesem Glas Y_2O_3 , Nb_2O_5 und/oder Ln_2O_3 zugesetzt wird. Dabei wurde auch überraschenderweise gefunden, dass ein derartiges Glas nicht nur hochsteif und bruchfest ist, sondern auch vor der gezielten Keimbildung bzw. Keramisierung gegenüber der Ausbildung kristalliner Phasen stabil, also zur Entspannung kühlbar ist. Eine derartige Glaskeramik ist außerdem auf die gewünschte Oberflächenrauigkeit von $R_a < 0,5$ nm polierbar.

Das erfindungsgemäße Glas bzw. die daraus erhaltene Glaskeramik wird aus dem Dreistoffsystem " SiO_2 - MgO - Al_2O_3 " gebildet und enthält zusätzlich einen Anteil an B_2O_3 . Dabei beträgt die Mindestmenge an SiO_2 5 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-%, wobei 15 Gew.-% besonders bevorzugt sind. Die Obergrenze beträgt üblicherweise 33 Gew.-% bzw. 30 Gew.-%, wobei 28 Gew.-% und insbesondere 25 Gew.-% bevorzugt sind.

Die Mindestmenge an MgO beträgt 5 Gew.-%, vorzugsweise 8 Gew.-%, wobei 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind. Die Obergrenze von MgO liegt bei 25 Gew.-%, wobei 20 Gew.-% bevorzugt sind. Der Gehalt an Al_2O_3 beträgt mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%. Der maximale Gehalt an Al_2O_3 beträgt 40 Gew.-% und vorzugsweise 38 Gew.-%. Boroxid muss nicht notwendigerweise vorhanden sein, jedoch beträgt der Gehalt an B_2O_3 vielfach mindestens 1 Gew.-%, üblicherweise mindestens 2 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% und die Obergrenze von B_2O_3 liegt in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei maximal 15 Gew.-%, üblicherweise bei maximal 12 Gew.-% und vorzugsweise bei maximal 10 bzw. maximal 9 Gew.-%.

Die Oxide der Gruppe Y_2O_3 , Ln_2O_3 und Nb_2O_5 betragen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mindestens 0,1 Gew.-%, üblicherweise mindestens 3 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 12 Gew.-%. Die Obergrenze dieser Oxide beträgt 30 Gew.-%, vorzugsweise 28 Gew.-%, wobei eine Obergrenze von 25 Gew.-%

besonders bevorzugt ist. Dabei betragen die Mengen der einzelnen Oxide üblicherweise 0,1-30 Gew.-%, vorzugsweise 10-30 Gew.-% für Y_2O_3 und 0-20 Gew.-% bzw. 0-20 Gew.-% für Ln_2O_3 . Ln umfasst dabei die Lanthanoiden, insbesondere La, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb, Ho und Er. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als weitere Komponenten übliche Läuterungs- und Flussmittel, wie Sb_2O_3 , As_2O_3 , SnO_2 , in den für diese Zwecke üblichen Anteilen enthalten. Dabei beträgt ihre Obergrenze vorzugsweise jeweils für Sb_2O_3 bzw. As_2O_3 max. 5 % und vorzugsweise max. 2 %.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Glas bzw. die Glaskeramik 0 - 12 Gew.-% TiO_2 , 0 - 10 Gew.-% ZrO_2 , 0 - 5 Gew.-% CaO, 0 - 5 Gew.-% SrO, 0 - 5 Gew.-% BaO, 0 - 20 Gew.-% ZnO. In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 4 Gew.-% TiO_2 und eine maximale Menge von vorzugsweise höchstens 12 Gew.-% und insbesondere höchstens 10 Gew.-%. Sofern diese überhaupt enthalten sind, beträgt die Mindestmenge für die übrigen genannten Oxide ZrO_2 und ZnO üblicherweise jeweils 1 oder 2 Gew.-% und die Höchstmenge jeweils 5 oder 8 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Glas oder die erfindungsgemäße Glaskeramik ist vorzugsweise im wesentlichen frei von Alkalioxiden wie Li_2O , Na_2O und K_2O und enthält diese nur als mit den restlichen Gemengekomponenten eingeschleppte Verunreinigungen. Dabei bedeutet "im wesentlichen alkalifrei" eine Menge von höchstens 2 Gew.-%, wobei höchstens 0,5 Gew.-% üblich sind.

Es hat sich gezeigt, dass das erfindungsgemäße Glas bzw. die Glaskeramik bis zu 10 Gew.-%, üblicherweise < 5 Gew.-% an Übergangsmetalloxiden aufweisen kann, ohne dass sich dabei resultierende Eigenschaften, wie Steifigkeit, Bruchfestigkeit und Kristallisationsverhalten signifikant ändern. Übli-

che, im erfindungsgemäßen Glas bzw. in der Glaskeramik enthaltene Übergangsmetalloxide umfassen die Oxide der Elemente Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, V, Pt, Pd, Rh, Ru und W und sind insbesondere MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , CoO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 und/oder WO_3 .

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe der Komponenten SrO , BaO und CaO mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-% und üblicherweise höchstens 5 Gew.-% und insbesondere höchstens 4 Gew.-%. Sofern vorhanden, beträgt der Anteil der Oxide TiO_2 und ZrO_2 in einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 13 Gew.-%, insbesondere höchstens 10 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Glas bzw. die erfindungsgemäße Glaskeramik weist einen hohen Elastizitätsmodul von mindestens > 110 GPa auf. Üblicherweise liegt der E-Modul oberhalb 120 GPa. In Abhängigkeit vom Keramisierungsprogramm sind Glaskeramiken mit E-Moduli oberhalb 150 GPa, in einigen Fällen sogar > 200 GPa, darstellbar. (Bestimmung des E-Moduls nach DIN EN 843-2, Punkt 4, Verfahren A: statisches Biegeverfahren).

In der erfindungsgemäßen Glaskeramik sind die Kristallite in einer glasigen Matrix eingelagert und weisen üblicher-, aber nicht notwendigerweise, eine Größe von < 100 nm bis ca. $3 \mu\text{m}$ auf. Für eine gute Polierbarkeit der Glaskeramiken sind Kristallitgrößen im Bereich 50-500 nm besonders bevorzugt. Es wurde gefunden, dass aus einer erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung durch Kristallisation eine Glaskeramik erhalten wird, die als Hauptkristallphasen Spinell, Sapphirin und/oder Cordierit enthält. Dabei wurde nämlich überraschenderweise auch gefunden, dass die gewünschten Eigenschaften der Glaskeramik gerade dann erhalten werden, wenn die üblicherweise mit hohen E-Moduli in Verbindung gebrachten Kris-

tallphasen Enstatit, Hoch- oder Tiefquarz sowie Hochquarzmischkristalle vermieden werden, was insbesondere mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung möglich ist. Weiterhin können die erfindungsgemäß erhaltenen Glaskeramiken Kristalle mit einer Pyrochlorstruktur $A_2B_2O_7$ aufweisen, worin A^{3+} ein Lantanoid und/oder Yttrium und B^{4+} Zr, Ti, Sn, und/oder Ru bedeuten. Darüber hinaus können sie Pyrosilikate der allgemeinen Formel $A_2Si_2O_7$, worin A^{3+} ein Lantanoid, Y und/oder Sc bedeutet, enthalten. Vorzugsweise sind dies jedoch $Y_2Si_2O_7$ (Yttriumpyrosilikat, Yttrialit) bzw. $Y_2Ti_2O_7$ (Yttropyrochlor).

Es wurde erfindungsgemäß auch gefunden, dass die Reihenfolge der Ausscheidung der Kristallphasen einen entscheidenden Einfluss auf den E-Modul ausübt. Dabei hat es sich gezeigt, dass nach der Primärausscheidung kleiner Spinellkristallite sowie gegebenenfalls kleiner Sapphirinkristallite, insbesondere solcher vom Typ $Mg_2Al_4SiO_{10}$, die nachfolgende sekundäre Kristallphasen vom Sapphirin- und Cordierittyp um die Primärkristallite herum erfolgt, insbesondere wie ein Überzug über die Primärkristallite. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass der SiO_2 -Gehalt und die Kristallstruktur der sekundär ausgeschiedenen Phase abhängig vom Silizium- und Yttriumgehalt des Grundglases sind, wobei ein niedriger SiO_2 -Gehalt des Grundglases die Bildung von Sapphirin fördert. Durch Auswahl und Gehalt der Keimbildner (TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5) ist die Kristallitgröße der Primärkristalle oder der Keime gezielt steuerbar. Die Größe der Kristallite der sekundären Phasen kann kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert werden (Ausnutzung von Diffusions- und Epitaxiephänomenen). Als tertiäre Kristallphasen sind Pyrochlore, Pyrosilikate, Xenotime und/oder Rutil enthalten. Über deren Ausscheidung kann der Restglasphasenanteil und damit auch der E-Modul der resultierenden Glaskeramik beeinflusst werden. Erfindungsgemäß wurde auch gefunden, dass TiO_2 in der erfindungsgemäßen

Glaskeramik nicht allein als Keimbildner fungiert, sondern auch in die Kristallphasen mit hohem E-Modul eingebaut wird. Überraschenderweise ist auch gefunden worden, dass Läutermittelzugaben wie SnO_2 und As_2O_3 bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise in Spinell- bzw. Pyrochlorphasen eingebunden werden. Auf diese Weise lassen sich erfindungsgemäß der Restglasphasenanteil noch weiter reduzieren und gleichzeitig Kristallite mit hohem E-Modul gezielt ausscheiden.

Da die dargestellten Schmelzen praktisch alkalifrei sind, ist auch die Korrosion von der auf das Speichersubstrat aufgebrachten magnetischen bzw. magneto-optischen bzw. optischen Schicht in Folge von Alkalidiffusion nicht möglich.

Erfindungsgemäß wurde auch gefunden, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Glas während der Keramisierung an der Oberfläche des Glaskeramikkörpers eine glasige Schicht ausbildet, deren Dicke deutlich größere Ausmaße aufweist als die zwischen den Kristalliten verbleibende Restglasmenge. Diese glasige Schicht bewirkt, dass Halbzeuge für Speichersubstrate eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit aufweisen. Da diese Glasphase besser polierbar ist als die ausgeschiedenen Kristalle, reduziert sich der Nachbearbeitungsaufwand erheblich.

Das erfindungsgemäße Glas bzw. die erfindungsgemäße Glaskeramik weist außerdem sehr gute mechanische Eigenschaften, wie eine hohe Biegebruchfestigkeit (bestimmt als 3-Punkt-Biegefestigkeit nach DIN EN 843-1) von $> 150 \text{ MPa}$, insbesondere $> 180 \text{ MPa}$ und einem K_{Ic} (bestimmt nach A.G. Evans, E.A. Charles, J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 371) von $> 1,3 \text{ MPam}^{1/2}$, auf.

Die erfindungsgemäßen Gläser werden durch eine thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb T_g in die entsprechende Glaskeramik überführt. Dabei wird die Umwandlungstemperatur

und die Ausbildung von Kristallphasen mittels an sich bekannter Methoden, wie z.B. durch eine mittels Differentialthermoanalyse (DTA) ermittelte Haltekurve, bestimmt.

Zur Umwandlung des Glases in eine Glaskeramik wird so lange auf die Umwandlungstemperatur erwärmt, bis kristalline Phasen ausgeschieden werden. Die Gläser werden üblicherweise bei einer Temperatur von ca. 5 - 50°C oberhalb T_g, vorzugsweise 10 - 30°C oberhalb T_g solange erwärmt bis sich ausreichend primäre Kristallite gebildet haben. Die übliche Glasübergangstemperatur dieser Gläser beträgt 700 - 850°C.

Die Haltedauer zur Ausbildung der Primärkristallite bzw. Kristallkeime hängt von den gewünschten Eigenschaften ab und beträgt üblicherweise mindestens 0,5 Stunden, vorzugsweise mindestens 1 Stunde, wobei mindestens 1,5 Stunden besonders bevorzugt sind. Als maximale Dauer werden üblicherweise 3 Tage angesehen, wobei 2 Tage und insbesondere 1 Tag als maximale Dauer zur Ausbildung der Primärkristallkeime bevorzugt sind. In den meisten Fällen ist eine Dauer von 2-12 Stunden ausreichend. Anschliessend wird auf eine höhere Temperatur erwärmt, bei der sich die Hauptkristallphasen abscheiden.

Diese Temperatur liegt üblicherweise mindestens 20°C, vorzugsweise mindestens 50°C, oberhalb der Bildungstemperatur der Primärkristallite. In besonderen Fällen hat es sich als zweckmässig erwiesen, nach Ausscheidung der Hauptkristallphasen (Sekundärkristalle), insbesondere Spinell, Sapphirin und/oder Cordierit, noch einmal auf weitere höhere Temperaturen zu erwärmen und so weitere Kristallphasen, wie z.B. Pyrochlore, Pyrosilikate, Xenotime und/oder Rutil sowie Mischungen davon, aus der zwischen den Primär- und/oder Sekundärkristallen verbliebenen Restglasphase auszuscheiden.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik zeigt einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) α_{20-600} von $4 - 9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (bestimmt nach DIN-ISO 7991).

Das erfindungsgemäße Glas ist besonders zur Herstellung von Magnetspeicherplatten, magneto-optischen Speichern, Spiegelträgern bzw. Substraten hierfür geeignet.

Die Erfindung soll an den folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Figur 1 gibt die Ergebnisse der differenzialthermoanalytischen Untersuchung eines erfindungsgemäßen Glases wider (sog. DTA-Kurve des Ausführungs-Beispiels Nr. 1).

Zur Festlegung des Temperatur-Zeit-Programmes zur erfindungsgemäßen Überführung des Grundglases in eine Glaskeramik werden die Ausbildungstemperaturen der einzelnen Kristallphasen abgeschätzt. Dies erfolgt mit Hilfe der Differenzialthermoanalyse. In deren Ergebnis erhält man Kurven (s.v.w. Fig. 1) in denen sich exotherme Reaktionen als Peak (Maximum) bzw. endotherme Reaktionen als Dip (Minimum) bezüglich einer Kurvennormalen (Strich-Punkt-Linie) äußern. Kristallisationsreaktionen verlaufen im allgemeinen exotherm; Gefüge- oder Aggregatzustandsänderungen üblicherweise endotherm.

Für die erfindungsgemäßen Gläser wird ein erstes Minimum im Temperaturbereich $> 700^\circ\text{C}$, häufig auch oberhalb 740°C , erreicht. Der Wendepunkt des Abfalles der DTA-Kurve zu diesem Minimum kennzeichnet die Transformationstemperatur des Glases T_g (in Fig. 1: ca. 780°C).

Das flache Maximum im markierten Temperaturintervall 1 widerspiegelt den Temperaturbereich der Keimbildung bzw. der Ausscheidung primärer Kristallphasen. Im Falle der erfindungsgemäßen Gläser/Glaskeramiken erfolgt in diesem Tempera-

turbereich die Ausscheidung kristallstrukturanalytisch nicht näher charakterisierbarer Keime bzw. sehr kleiner Spinellkristallite (Kristallitvolumen $< 150 \text{ nm}^3$).

Der markierte Temperaturbereich 2 beinhaltet einen deutlichen Peak. Dieser weist auf die exotherme Kristallisationsreaktion sekundärer Kristallphasen an primären Keimen hin.

Im Temperaturbereich 3 sind ebenfalls exotherme Reaktionen durch diverse Peaks deutlich, die auf die Kristallisation tertiärer Kristallphasen zurückgeführt werden.

Im Peak- bzw. Dip-freien Temperaturintervall 4 erfolgt eine Reifung, ein Wachstum oder ggf. eine intrinsische Umkristallisation ausgeschiedener Phasen. Derartige Prozesse sind jedoch auch im gesamten Temperaturbereich $> T_g$ möglich, also auch in den Temperaturintervallen 1, 2 und 3.

Ein scharfer Dip (in Fig. 1: ca. 1415°C), mit Fp beschriftet, kennzeichnet den Schmelzpunkt der Glaskeramik.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramiken werden die Keime bzw. Primärkristallite vorzugsweise bei einer Temperatur der unteren zwei Drittel des Temperaturintervalls 1 gebildet, wobei es bevorzugt ist, eine Temperatur innerhalb der unteren Hälfte zu wählen. Noch mehr bevorzugt wird eine Temperatur im unteren Drittel dieses markierten Bereiches 1. Nach Ablauf einer genügend langen Haltezeit bzw. nach der Bildung einer genügend großen Anzahl primärer Kristallite bzw. Keime wird auf eine höhere Temperatur erwärmt, bei der sich die Hauptkristallphasen der Glaskeramik ausscheiden bzw. primäre Kristallite ein erhebliches Größenwachstum zeigen. Eine derartige Temperatur liegt dabei üblicherweise im markierten Temperaturintervall 2 und mindestens 20 K, vorzugsweise mindestens 50 K oberhalb der Keimbildungstempera-

tur, wobei ein Temperaturbereich von ± 50 K um das Peakmaximum im (in Fig. 1 markierten) Bereich 2 angestrebt wird. Bei dieser Temperatur wird die Glaskeramik belassen, bis die ausgeschiedenen Kristallite eine ausreichende Größe erreicht haben.

Anschließend wird das Material auf eine weitere höhere Temperatur, üblicherweise aus den Temperaturintervallen 3 und 4, erwärmt. Zur Auskristallisation der tertiären Kristallphasen mit ausreichender Kristallitgröße wird die Glaskeramik auf dieser Temperatur gehalten.

Die Haltezeiten bei den jeweiligen Temperaturen zur Ausbildung primärer, sekundärer oder tertiärer kristalliner Phasen richtet sich nach deren Wachstumsgeschwindigkeit und beträgt üblicherweise mindestens 15 Minuten, vorzugsweise mindestens 30 Minuten, wobei eine Haltedauer zwischen 60 und 180 Minuten, insbesondere zwischen 90 und 120 Minuten, besonders bevorzugt ist. Die Obergrenze der Haltezeiten liegt üblicherweise bei maximal 60 Stunden, vorzugsweise bei maximal 12 Stunden. In einer Vielzahl der Fälle ist es auch möglich, nach Ausbildung und Reifung primärer Kristallphasen bzw. Keime auf eine einzige höhere Temperatur, z.B. innerhalb des Temperaturintervalls 4 der Fig. 1, zu erwärmen, um dort sekundäre und tertiäre Kristallphasen gleichzeitig aus- bzw. umzukristallisieren.

Bei der Keramisierung des Ausgangsglases erfolgt erfindungsgemäß die Aufheizung bis zu einer Temperatur kurz unterhalb T_g relativ rasch, d.h. mit $5 - 15 \text{ K min}^{-1}$, insbesondere mit $\text{ca. } 10 \text{ K min}^{-1}$. Auf die Temperatur zur Ausscheidung primärer Kristallphasen bzw. Keime wird dann langsamer, mit $\text{ca. } 3 - 8 \text{ K min}^{-1}$, üblicherweise mit $\text{ca. } 5 \text{ K min}^{-1}$ erwärmt. In einer Vielzahl der Fälle kann die Aufheizgeschwindigkeit auch $0,5 - 3 \text{ K min}^{-1}$ betragen. Die höheren Temperaturen, bei denen

sekundäre oder tertiäre Kristallphasen auskristallisieren, können mit sehr unterschiedlichen Heizraten im Bereich $0,5 - 200 \text{ K min}^{-1}$ erreicht werden. Die Festlegung dieser Heizraten erfolgt in Abhängigkeit von den Wachstumsgeschwindigkeiten der jeweiligen Kristallphasen im jeweiligen Matrix-Material.

Die im Folgenden angegebenen Gläser wurden wie folgt dargestellt:

In einen Pt/Rh-Tiegel wurden bei $1600 - 1700^\circ\text{C}$ in Chargen von 100 g bis 3 kg das jeweilige Glasgemenge erschmolzen und zu Platten ($0,5 - 3 \text{ cm}$ Dicke) gegossen. Diese Glasplatten wurden bei Temperaturen $T_g + 20 \text{ K}$ entspannt langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Darstellung der Glaskeramiken wurden die Gläser nach der zuvor angegebenen Vorgehensweise wie in der folgenden Tabelle angegeben, thermisch behandelt. Dabei schieden sich Kristallite der unterschiedlichen Kristallphasen aus. Die Kristallisation wurde in ein- bzw. mehrstufigen Temperprogrammen durchgeführt. Dabei bedeutet beispielsweise die Angabe $800^\circ\text{C}/2\text{h}$, $950^\circ\text{C}/1\text{h}$, $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$, dass das Glas einer thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 800°C , anschließend für eine Stunde bei 950°C und schließlich noch 1 Stunde bei 1050°C unterzogen wurde.

Spinell konnte als erste auftretende kristalline Phase nachgewiesen werden, deren Ausbildung im Temperaturbereich von ca. $750 - 900^\circ\text{C}$ nach $1 - 2 \text{ h}$ erfolgte. Das Kristallwachstum des Spinells bzw. die Ausscheidung von Sapphirin oder anderen Kristallphasen wurde in einem zweiten Schritt der thermischen Behandlung zwischen 850°C und 1050°C in ca. 2 h erreicht. Vereinzelt wurde das Kristallwachstum auch durch verlängerte Haltezeiten bei Temperaturen um 900°C erzielt. In der Tabelle bedeuten Sp:Spinell, Sa:Sapphirin, Co:Cordie-

rit, Ps:Yttrium-Pyrosilikat, Pc: Yttrium-Pyrochlor, Xe:Yttrium-Phosphat (Xenotim), Ru:Rutil (TiO_2).

Die dargestellten Gläser und Glaskeramiken wurden umfangreich charakterisiert. Der E-Modul und die Biegebruchfestigkeit wurden aus Biegebruchversuchen ermittelt, der K_{1c} -Wert über die Messung von Radialrisslängen nach dem VICKERS-Verfahren berechnet. Die Dichte wurde mittels der Auftriebmethode und der Wärmeausdehnungskoeffizient mittels dilatometrischer Messungen bestimmt. Die Analyse der Kristallphasen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Kristallgefüge und Textur wurden aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen abgeleitet. Dabei werden nach Standardpolitur rasterkraftmikroskopische Untersuchungen (AFM) durchgeführt, die eine Oberflächentopografie liefern. Die Mittelung der Messwerte führt auf die angegebenen Werte der Oberflächenrauigkeit. Dabei bedeuten R_a das arithmetische Mittel und r_q (oder r_{ms}) das geometrische Mittel der Messwerte. PV bezeichnet den Abstand von peak zu valley der Maxima/Minima entlang einer Messstrecke.

Anwendungsbeispiele P1853

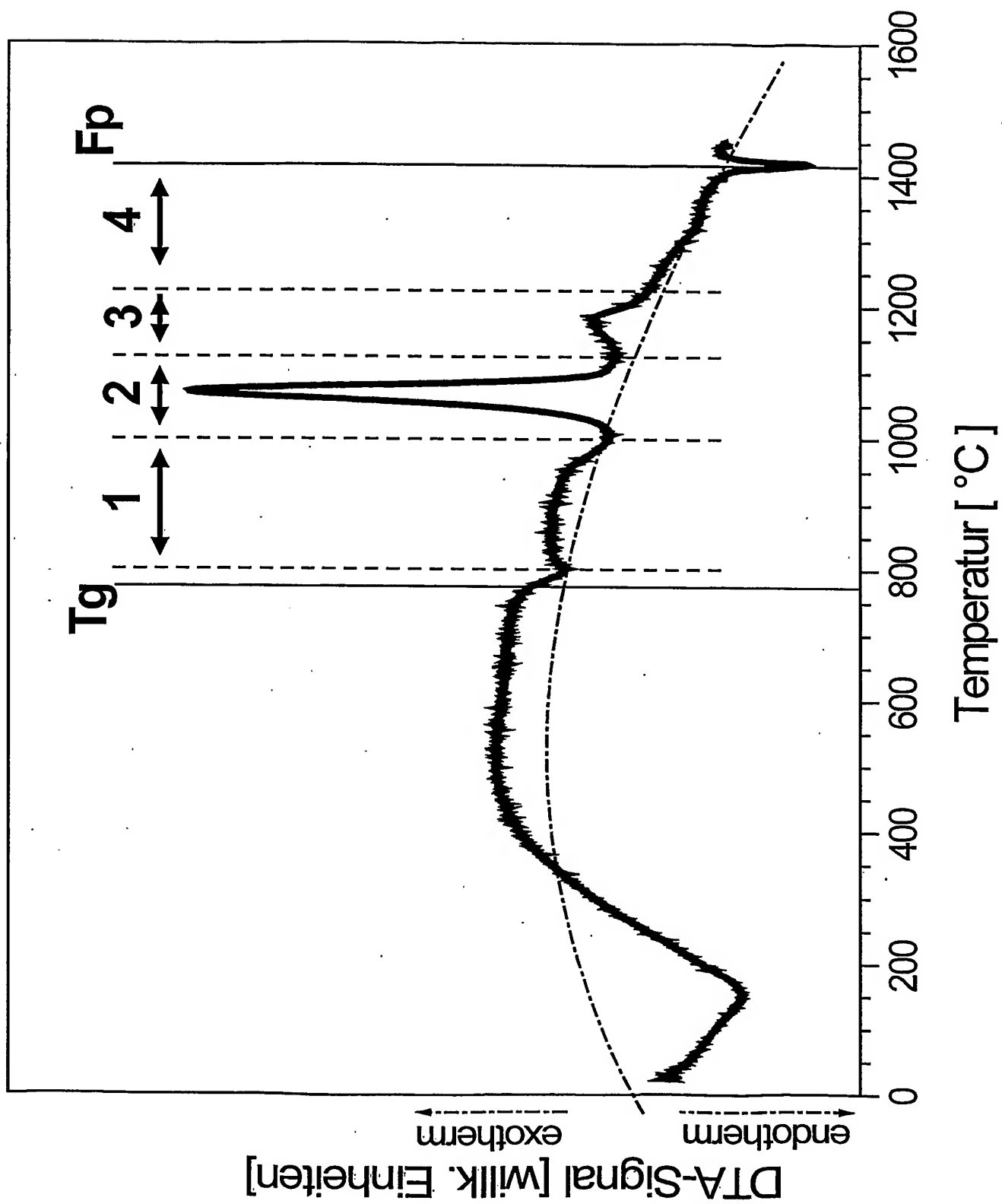
1	2	3
Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
SiO ₂	23,88	22,89
B ₂ O ₃	8,29	3,97
P ₂ O ₅	0,10	8,10
Al ₂ O ₃	30,38	29,12
TiO ₂	5,57	5,34
Y ₂ O ₃	11,20	10,74
MgO	12,81	12,28
CaO	2,78	2,67
SrO	2,06	1,97
BaO	3,04	2,92
Kristallisationspro- gramm	Kristallisationspro- gramm	Kristallisations- programm
glasig	glasig	glasig
850°C/2h	760°C/2h 930°C/0.5h	800°C/2h 900°C/1h
E-Modul (Gpa)	E-Modul (Gpa)	E-Modul (GPa)
90 +/- 6	117 +/- 4	109 +/- 3
134 +/- 4	116 +/- 18	125 +/- 10
147 +/- 4	124 +/- 9	122 +/- 9
850°C/1h 950°C/1h	Sp(?)Sa/(Co?)	Sp/Sa
800°C/1h 950°C /1h 1050°C/1h	Sp(?)Sa/(Co?)	Sp/Sa/Xe
1050°C/1h 1150°C/1h	Sp(?)Sa/(Co?)	Sp/Sa/Xe/Ru
Kristallphasen	Kristallphasen	Kristallphasen
-	-	-
Sp/Sa	Sa/Ps	Sp/Sa
Sp(?)Sa/(Co?)	Sa/Ps/Pc	Sp/Sa/Xe
Sa/Co/Ps/Pc	Sa/Co/Ps/Pc	Sp/Sa/Xe/Ru
Sa/Co/Pc	Sa/Co/Pc	

**Kristallisierbares Glas und seine Verwendung zur
Herstellung einer hochsteifen, bruchfesten
Glaskeramik mit gut polierbarer Oberfläche**

Patentansprüche

1. Kristallisierbares Glas vom magnesiumhaltigen Alumosilikattyp zur Herstellung einer hochsteifen, bruchfesten Glaskeramik mit einem E-Modul > 110 GPa gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - 5-33 Gew.-% SiO_2
 - 25-40 Gew.-% Al_2O_3
 - 5-25 Gew.-% MgO
 - 0-15 Gew.-% B_2O_3
 - 0,1-30 Gew.-% Y_2O_3 , Ln_2O_3 , As_2O_3 und/oder Nb_2O_5
 - 0,1-10 Gew.-% P_2O_5 .
2. Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Alkaligehalt < 2 Gew.-% aufweist.
3. Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Glas Übergangsmetalloxide in einer Menge von maximal 10 Gew.-% enthält.
4. Glas nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalloxyde MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , CoO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 sind.
5. Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das Glas 0 - 5 Gew.-% CaO , 0 - 5 Gew.-% SrO und/oder 0 - 5 Gew.-% BaO enthält.

6. Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass es 0 - 12 Gew.-% TiO_2 , 0 - 10 Gew.-% ZrO_2 und/oder 0 - 20 Gew.-% ZnO enthält.
7. Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche erhältlich durch Entspannen bei einer Temperatur von 5 - 50°C oberhalb T_g für zwei Minuten bis einer Stunde.
8. Glaskeramik erhältlich durch Erwärmen eines Glases nach einem der Ansprüche 1-7.
9. Verwendung der Gläser nach einem der Ansprüche 1 - 7 zur Herstellung einer Glaskeramik.
10. Verwendung nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass man das Glas an mittels Differentialthermoanalysen ermittelten Haltekurven solange erwärmt, bis kristalline Phasen ausgeschieden werden.
11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10 dadurch gekennzeichnet, dass man das Glas zur Ausbildung von Primärkeimen mindestens 30 Minuten auf eine erste Keimbildungstemperatur und danach mindestens 30 Minuten auf eine zweite Hauptkristallisationstemperatur erwärmt, bei der auf den Primärkeimen Kristallphasen der Klassen Spinell, Sapphirin und/oder Cordierit gebildet werden und dass gegebenenfalls zur Ausbildung von Kristallphasen der Klassen Xenotime (YPO_4) Yttriumpyrosilikat ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) sowie Yttrio-pyrochlor ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) und/oder Rutil (TiO_2) mindestens 0,5 Stunden weiter auf eine höhere Temperatur erwärmt wird.
12. Verwendung nach Anspruch 9 - 11 zur Herstellung von Magnetspeicherplatten, magneto-optischen Speichern und Spiegelträgern.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International No
PCT/ 03/03227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C10/04 C03C10/08 C03C3/062 C03C3/068

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 726 108 A (KURIYAMA IKUO ET AL) 10 March 1998 (1998-03-10) claims; examples	1-12
A	EP 0 755 901 A (YAMAMURA GLASS CO LTD) 29 January 1997 (1997-01-29) claims; examples	1-12
A	EP 0 858 974 A (HOYA CORP) 19 August 1998 (1998-08-19) claims; examples	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2004

Date of mailing of the international search report

02/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International: ation No
PCT/D/03/03227

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5726108	A	10-03-1998	JP	3130800 B2	31-01-2001
			JP	9100137 A	15-04-1997
			JP	10208226 A	07-08-1998
			DE	69617124 D1	03-01-2002
			DE	69617124 T2	18-04-2002
			EP	0755901 A2	29-01-1997
<hr/>					
EP 0755901	A	29-01-1997	JP	3130800 B2	31-01-2001
			JP	9100137 A	15-04-1997
			DE	69617124 D1	03-01-2002
			DE	69617124 T2	18-04-2002
			EP	0755901 A2	29-01-1997
			US	5726108 A	10-03-1998
<hr/>					
EP 0858974	A	19-08-1998	JP	3379621 B2	24-02-2003
			JP	10081542 A	31-03-1998
			DE	69726108 D1	18-12-2003
			EP	0858974 A1	19-08-1998
			CA	2236373 A1	12-03-1998
			WO	9809922 A1	12-03-1998
			JP	11116267 A	27-04-1999
			US	6214429 B1	10-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Zeichen
PCT/DE 03/03227

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C10/04 C03C10/08 C03C3/062 C03C3/068

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 726 108 A (KURIYAMA IKUO ET AL) 10. März 1998 (1998-03-10) Ansprüche; Beispiele	1-12
A	EP 0 755 901 A (YAMAMURA GLASS CO LTD) 29. Januar 1997 (1997-01-29) Ansprüche; Beispiele	1-12
A	EP 0 858 974 A (HOYA CORP) 19. August 1998 (1998-08-19) Ansprüche; Beispiele	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio
PCT/03/03227

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5726108	A	10-03-1998	JP 3130800 B2 31-01-2001
			JP 9100137 A 15-04-1997
			JP 10208226 A 07-08-1998
			DE 69617124 D1 03-01-2002
			DE 69617124 T2 18-04-2002
			EP 0755901 A2 29-01-1997
EP 0755901	A	29-01-1997	JP 3130800 B2 31-01-2001
			JP 9100137 A 15-04-1997
			DE 69617124 D1 03-01-2002
			DE 69617124 T2 18-04-2002
			EP 0755901 A2 29-01-1997
			US 5726108 A 10-03-1998
EP 0858974	A	19-08-1998	JP 3379621 B2 24-02-2003
			JP 10081542 A 31-03-1998
			DE 69726108 D1 18-12-2003
			EP 0858974 A1 19-08-1998
			CA 2236373 A1 12-03-1998
			WO 9809922 A1 12-03-1998
			JP 11116267 A 27-04-1999
			US 6214429 B1 10-04-2001